

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-219228

(43) 公開日 平成7年(1995)8月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 5		
	7/004	5 0 3		
		5 0 5		
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
		7352-4M		5 6 9 A
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平6-23585	(71) 出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22) 出願日	平成6年(1994)1月27日	(72) 発明者	清原 紀 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
		(72) 発明者	樽石 智宏 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 渡部 剛

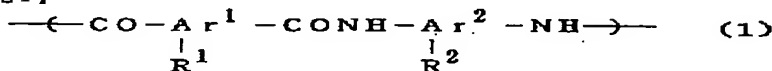
(54) 【発明の名称】 パターン形成用感光性樹脂組成物およびパターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 製造が容易で、かつ耐熱性、成膜性、感光性等に優れたパターン形成用感光性樹脂組成物およびパターン形成方法を提供する。

【構成】 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を含有する芳香族ポリアミドまたはそれと塩化ゴムとのブロック共重合体と、紫外線、X線または電子線照射により酸を発生する化合物とを含有するパターン形成用感光性樹脂組成物。

【化1】



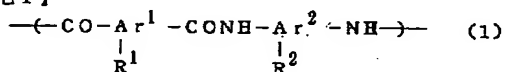
(式中、Ar¹ および Ar² は、それぞれ芳香族基を表し、R¹ および R² は、それぞれ水素原子、—OH、—OR³、—OC(O)R³、—OC(O)OR³ または —OCH₂C(O)OR³ を表し、ただし R¹ および R² の少なくとも一方は —OR³、—OC(O)R³、—OC(O)OR³ または —OCH₂C(O)OR³ を表す。ただし、R³ は置換基を有してもよい直鎖状または

分枝鎖状アルキル基、アルアルキル基、またはアルキル基含有シロキシ基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示される繰り返し単位を含有する芳香族ポリアミドと、紫外線、X線または電子線照射により酸を発生する化合物とを含有することを特徴とするパターン形成用感光性樹脂組成物。

【化 1】



(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ芳香族基を表し、 R^1 および R^2 は、それぞれ水素原子、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}^3$ または $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}^3$ を表し、ただし R^1 および R^2 の少なくとも一方は $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}^3$ または $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}^3$ を表す。ただし、 R^3 は置換基を有してもよい直鎖状または分枝鎖状アルキル基、アルアルキル基、またはアルキル基含有シロキシ基を表す。)

【請求項 2】 上記一般式 (1) で示される繰り返し単位を含有する芳香族ポリアミドと、両末端にアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基または水酸基を有するポリブタジエン、ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体、水添型ポリブタジエンまたはポリシロキサンから選ばれる液状ゴムとのブロック共重合体と、紫外線、X線または電子線照射により酸を発生する化合物とを含有することを特徴とするパターン形成用感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 パターン形成用感光性樹脂組成物が着色顔料または染料を含有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載のパターン形成用感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1、請求項 2 または請求項 3 記載のパターン形成用感光性樹脂組成物を基板上に塗布して感光性樹脂層を形成し、該感光性樹脂層に所望のパターン露光を行い、アルコールを含むアルカリ水溶液で現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性、成膜性、密着性、耐プラズマエッチング性等に優れたパターン形成用感光性樹脂組成物、およびそれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 LSI 等の半導体装置の製造工程では、フォトリソグラフィによる微細加工技術を使用して、半導体の回路形成がなされている。すなわち、シリコン単結晶ウエハ等の基板上にフォトレジスト膜を形成し、この膜をパターン露光後、現像処理を行って形成される感光性樹脂組成物パターンをエッチングマスクとして使用し、露出する基板をエッチングすることにより、微細な線や窓を形成して製造されている。この微細加工は、LSI の高集積化に伴ってより微細な加工技術が必要とな

ってきており、それに対応可能な感光性樹脂材料が求められている。このような材料に要求される特性として、高い耐熱性、成膜性、基板との密着性、露光に対する高感度特性等がある。このような要求特性に対して、従来、ポリヒドロキシスチレン誘導体やフェノール樹脂誘導体と光照射により酸を発生する化合物との組み合わせよりなる感光性樹脂組成物材料が提案されているが、耐熱性、成膜性、密着性の点で未だ十分なものではないという問題を有している。

【0003】

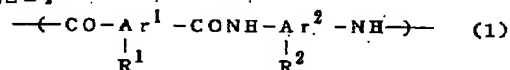
【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述した欠点の解消を課題とするものであり、その目的は、特に耐熱性、成膜性、感光性等に優れ、かつ低コストで得られる感光性樹脂組成物を提供すること、および半導体装置等の製造における超微細加工工程等に好適なパターン形成用感光性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、半導体装置等の製造における超微細加工工程等に適用できるパターン形成方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式 (1) で示す繰り返し単位を含む芳香族ポリアミドと、紫外線、X線または電子線照射で酸を発生する化合物とを用いて感光性樹脂組成物を作製すると、上記の諸問題を解決することを見出し、本発明を完結するに至った。

【0005】 本発明の第 1 の感光性樹脂組成物は、下記一般式 (1) で示される繰り返し単位を含有する芳香族ポリアミドと、紫外線、X線または電子線照射により酸を発生する化合物（以下、「光照射により酸を発生する化合物」という）とを含有することを特徴とする。

【化 2】



(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ芳香族基を表し、 R^1 および R^2 は、それぞれ水素原子、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}^3$ または $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}^3$ を表し、ただし R^1 および R^2 の少なくとも一方は $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}^3$ または $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}^3$ を表す。ただし、 R^3 は置換基を有してもよい直鎖状または分枝鎖状アルキル基、アルアルキル基、またはアルキル基含有シロキシ基を表す。)

【0006】 本発明の第 2 の感光性樹脂組成物は、上記一般式 (1) で示される繰り返し単位を含有する芳香族ポリアミドと、両末端にアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基または水酸基を有するポリブタジエン、ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体、水添型ポリブタジエンまたはポリシロキサンから選ばれる液状ゴムとの

ブロック共重合体と、光照射により酸を発生する化合物とを含有することを特徴とする。本発明のパターン形成方法は、上記第1または第2の感光性樹脂組成物を基板に塗布して感光性樹脂層を形成し、該感光性樹脂層に所望のパターン露光を行い、アルコールを含むアルカリ水溶液で現像することを特徴とする。

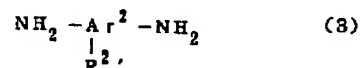
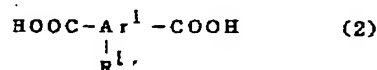
【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、上記一般式(1)で示される繰り返し単位を含む芳香族ポリアミドにおいて、 Ar^1 および Ar^2 で示される芳香族基としては、ベンゼン単環のみならず、2個以上のベンゼン環よりなる縮合環、2個以上のベンゼン環が直接結合、炭素原子及び/またはヘテロ原子を介して連結したものであってもよい。また、芳香族基は、ピリジン環等の芳香族性の複素環であってもよい。また、 R^1 および R^2 の少なくとも一方は $-OR^3$ 、 $-OC(O)R^3$ 、 $-OC(O)OR^3$ または $-OCH_2C(O)OR^3$ を表すが、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシメトキシ基、ブトキシカルボニルメトキシ基、p-プロモフェニルカルボニルメトキシ基、ベンジルオキシ基、アセトキシ、エチルカルボニルオキシ基、プロピルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、プロポキシカルボニルオキシ基、ブトキシカルボニルオキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、トリメチルシロキシ基、ブチルカルボニルメトキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基等をあげることができる。

【0008】本発明における上記芳香族ポリアミドは、芳香族環に容易に水酸基またはカルボキシル基に変換される基 R^1 、 R^2 を持つことを特徴としている。この芳香族環に存在する容易に水酸基またはカルボキシル基に変換される基を有するポリアミドは、光照射により酸を発生する物質と共存させた場合、露光により発生した酸によりその容易に水酸基またはカルボキシル基に変換される基が分解して、疎水性のポリアミドが親水性物質に変化し、それによって未露光部と露光部との間で溶媒溶解性に差が生じるのである。この溶媒溶解性の差を利用することによってパターン化が可能になる。本発明において、上記芳香族ポリアミドは、分子量1,000~2,000、000の範囲のものが好ましい。また、芳香族ポリアミドにおける、酸と反応して容易に水酸基またはカルボン基に変換される基である R^1 および R^2 の含有量は、芳香族ポリアミド中に含まれる全芳香族基に対して、20~100%が好ましい。その含有量が少なすぎると、露光後の分子構造変化が少なく、エッチングが容易に行われなく、解像度が悪い等の問題を引き起こす。

【0009】本発明における、上記一般式(1)で示される繰り返し単位を含む芳香族ポリアミドは、ジカルボン酸成分およびジアミノ成分として、下記一般式(2)で示されるジカルボン酸および下記一般式(3)で示さ

れるジアミンの少なくとも一方を使用し、それ等を含むジカルボン酸成分およびジアミノ成分を縮重合させることにより製造するか(製造方法(I))、または、ジカルボン酸成分およびジアミノ成分として、フェノール性水酸基含有ジカルボン酸およびフェノール性水酸基含有ジアミンの少なくとも一方を用いて製造したフェノール性水酸基含有ポリアミドの水酸基に、下記一般式(4)~(7)で示される官能性化合物を反応させて製造することができる(製造方法(II))。

【化3】



(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ芳香族基を表し、 R^1 および R^2 は、それぞれ $-OR^3$ 、 $-OC(O)R^3$ 、 $-OC(O)OR^3$ または $-OCH_2C(O)OR^3$ を表し、ただし R^3 は、置換基を有してもよい直鎖状または分枝鎖状アルキル基、アルアルキル基、またはアルキル基含有シロキシ基を表す。)



(Xはハロゲン原子、 R^3 は置換基を有してもよい直鎖状または分枝鎖状アルキル基、アルアルキル基、またはアルキル基含有シロキシ基を表し、 R^4 は直鎖状または分枝鎖状アルキル基、または置換基を有してもよい芳香族基を表す。)

【0010】上記芳香族ポリアミドを製造する場合、従来公知の方法(高分子機能材料シリーズ2、高分子の合成と反応、高分子学会編、1991年)を使用することができる。すなわち、前記製造方法(I)によるポリアミドの製造方法を用いる場合は、例えば、ナイロン塩法、溶液縮合法、活性エステル化法、縮合剤を使用した直接法等が適用できる。また、前記製造方法(II)によりフェノール性水酸基含有ポリアミドの合成を経由して、上記芳香族ポリアミドを製造する場合には、該フェノール性水酸基を保護することなしに反応させることが可能な縮合剤を使用した直接法が使用できる。縮合剤を使用してポリアミドを製造する場合、縮合剤としては、公知のものが使用できる(高分子機能材料シリーズ2、高分子の合成と反応、高分子学会編、1991年)。本発明において、使用する縮合剤には何等制限はないが、低コストで容易に入手可能な亜リン酸エステルとピリジン誘導体との組合せからなる縮合剤が好ましく使用される。縮合反応に際しては、通常、ピリジン誘導体を含む混合溶媒を用いる溶液重合法が採用される。この際、使

用される有機溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒が好ましいものとしてあげられる。これら溶媒の使用量は、反応成分を5~30重量%含むような量であることが好ましい。また、亜リン酸トリフェニルとピリジンに代表される縮合剤を使用して上記芳香族ポリアミドを製造する場合、これ等縮合剤は、使用するジカルボン酸の2倍モル以上の使用量で用いるのが好ましい。また、更に少量の塩化リチウムと塩化カルシウムをN-メチル-2-ピロリドンに代表されるアミド系溶媒に加えてもよい。反応は、室温から120℃程度の温度で、30分から数時間行えばよく、それにより目的のポリアミドを合成することができる。

【0011】本発明の上記第2の感光性樹脂組成物において使用する、上記一般式(1)で示される繰り返し単位を含有する芳香族ポリアミドと、両末端にアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基または水酸基を有するポリブタジエン、ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体、水添型ポリブタジエンまたはポリシロキサンから選ばれる液状ゴムとのブロック共重合体は、両末端にアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基または水酸基を有する液状ゴムに対して、両末端にアミノ基またはカルボキシル基を持つ相当する芳香族ポリアミドを、ブロック重合させることにより製造することができる。この様な両末端にアミノ基またはカルボキシル基を持つ芳香族ポリアミドは、上記ジカルボン酸成分またはジアミン成分のいずれか一方を過剰に使用して反応させることにより得ることができる。

【0012】本発明における上記一般式(1)で示される繰り返し単位を含むポリアミドの製造に使用される上記一般式(2)で示されるジカルボン酸類、および上記一般式(3)で示されるジアミン類としては、5-メトキシイソフタル酸、5-エトキシイソフタル酸、5-イソプロピルオキシイソフタル酸、5-tert-ブチルエステルイソフタル酸、4-tert-ブチルオキシイソフタル酸、4-エトキシフタル酸、5-ベンジルオキシイソフタル酸、5-トリメチルシロキシイソフタル酸、3-トリメチルシロキシフタル酸、4-トリメチルシロキシフタル酸、5-tert-ブチルカルボニルメトキシイソフタル酸、5-tert-ブチルカルボニルオキシテラフタル酸、5-メトキシ-1,3-ジアミノベンゼン、5-tert-ブチル-1,3-ジアミノベンゼン、5-ベンジルオキシ-2,6-ジアミノベンゼン、5-tert-ブチル-2,6-ジアミノピリジン、5-トリメチルエーテル-1,3-ジアミノピリジン、3,3'-ジイソプロピルオキシ-4,4'-ジアミノビフェニル等があげられるが、本発明ではこれらに限定されるものではない。また、これら2種類以上を混合して使用してもよい。

【0013】本発明において、芳香族ポリアミドにお

るジカルボン酸成分としては、上記一般式(2)で示されるジカルボン酸の他に、他のジカルボン酸類(R¹を持たないジカルボン酸)を使用してもよい。上記一般式(2)で示されるジカルボン酸以外の芳香族ジカルボン酸類としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-メチレン二安息香酸、4,4'-メチレン二安息香酸、4,4'-オキシ二安息香酸、4,4'-チオ二安息香酸、3,3'-カルボニル二安息香酸、4,4'-スルホニル二安息香酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシベンゾフェノン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,6-ジカルボキシピリジン、N,N'-メチレンフタルイミド-3,3'-ジカルボン酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシイソフタル酸、3-ヒドロキシフタル酸、4-ヒドロキシフタル酸、4-ヒドロキシ-2,5-ジカルボキシピリジン等のジカルボン酸またはこれらの誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これら1種または複数種混合して使用してもよい。また、上記一般式(2)で示されるジカルボン酸と併用してもよい。

【0014】同様に、本発明における芳香族ポリアミドにおけるジアミン成分としては、上記一般式(3)で示されるジアミン以外の他の芳香族ジアミン類(R²を持たないジアミン)を使用してもよい。上記一般式(3)で示されるジアミン以外の芳香族ジアミン類としては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノ-1,3,5-トリメチルベンゼン、1,3-ジアミノキシレン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-тетрамethylбифенил、ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)メタン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-フロロメタン-4,4'-ジアミノビフェニル、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ビス-[(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、メタトリレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジエトキシ-4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ビス(3,5-ジメチル-4-アミノフェニル)

メタン、ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-アミノフェニル)メタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンチジン、3, 3'-ジメチルベンチジン、3, 3'-ジメトキシベンチジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、トリメチレン-ビス(4-アミノベンゾエート)、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、4-ヒドロキシ-2, 5-ジカルボキシピリジン、2, 6-ジアミノフェノール、2, 3-ジアミノ-4-ヒドロキシピリジン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン等があり、これら1種または複数種混合して使用することができる。また、これ等は、上記一般式(3)で示されるジアミンと併用してもよい。

【0015】更に、前記製造方法(II)におけるフェノール性水酸基含有ポリアミドを製造するために使用するフェノール性水酸基含有ジカルボン酸およびフェノール性水酸基含有ジアミンとしては、例えば、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシイソフタル酸、3-ヒドロキシフタル酸、4-ヒドロキシフタル酸、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 3-ジアミノ-4-ヒドロキシピリジン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4-ヒドロキシ-2, 5-ジカルボキシピリジン等が挙げられるが、本発明ではこれらに限定されるものではない。また、このフェノール性水酸基含有ポリアミドを製造する場合、前記フェノール性水酸基含有カルボン酸と水酸基または R^1 を持たないジカルボン酸を併用してもよい。また、前記フェノール性水酸基含有ジアミンと前記した水酸基または R^2 を持たないジアミン類と併用してもよい。

【0016】また、上記フェノール性水酸基含有ポリアミドと反応させる一般式(4)～(7)で示される化合物の例として、メチルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、n-プロピルクロライド、i-プロピルブロマイド、n-ブチルカルボニルクロライド、t-ブチルカルボニルクロライド、i-ブチルブロマイド、ベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、アセチルクロライド、プロパノイルクロライド、n-プロピル

カルボニルブロマイド、i-プロピルカルボニルブロマイド、n-ブチルカルボニルクロライド、t-ブチルカルボニルクロライド、i-ブチルカルボニルクロライド、メトキシメチルブロマイド、p-ブロモフェナシルクロライド、トリメチルシリルクロライド、ベンジルオキシカルボニルクロライド、t-ブチルプロモアセテート、4-t-ブチルベンジルクロライド、二炭酸ジ-t-ブチル、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、クロロギ酸イソプロピル、クロロギ酸イソブチル、t-ブトキシカルボニルクロライド、t-ブチルペンタクロロフェニルカーボネート、p-カルボキシフェニル-n-ブチルカーボネート、p-カルボキシフェニル-n-エチルカーボネート、p-カルボキシフェニル-n-ベンチルカーボネート、p-カルボキシフェニル-n-アミルカーボネート、p-カルボキシフェニルエチルカーボネート等を挙げることができる。

【0017】本発明の第2の感光性樹脂組成物において用いるブロック共重合体は、以上の様にして製造される上記一般式(1)で示される繰返し単位を有する芳香族ポリアミドと、両末端にアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基または水酸基を持つポリブタジエン、ポリブタジエンアクリロニトリル共重合体、水添型ポリブタジエンまたはポリシロキサンから選ばれる液状ゴムとをブロック共重合体することによって製造することができる。これ等液状ゴムとしては、ガラス転移温度が 10°C 以下で、分子量500～10,000の範囲のものが好ましく、市販されているものを使用することができる。使用できる液状ゴム類の具体例としては、両末端にアミノ基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基を有するポリブタジエン、ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体がGoodrich社からHycarシリーズとして、両末端にカルボキシル基または水酸基を有する水添型ポリブタジエンが日本曹達社からG1、G2シリーズとして、更に両末端にアミノ基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基を有するポリシロキサンの種々の分子量を有するものが東芝シリコン社、信越シリコン社、チッソ社等から市販されている。

【0018】一方、光照射により酸を発生する化合物としては、各種の公知の化合物および混合物を使用することができる。例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩等の CF_3SO_3^- 、 $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 $\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 等の塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホンクロリド、スルホン酸エステル等が挙げられる。前記有機ハロゲン化合物は、ハロゲン化水素酸を形成する化合物である。これらの具体的化合物は、米国特許第3515552号明細書、同じく第3536489号明細書、同じく第3779778号明細書、更に、特開昭54-74728号公報、同じく55-24113号公報、同じく55-77742号公報等に開示

されている。このような化合物の具体的例を挙げると、ジ(p-tertブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゾイントシレート、o-ニトロベンジルパラトルエンスルホネート、ビス(4-tertブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、tertブチル- α -(p-トルエンスルホニルオキシ)アセテート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(tertブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンジアゾニウムトルエンスルホネート、4-(ジ-n-プロピルアミノ)-ベンゾニウムテトラフルオロボレート、4-p-トリメルカプト-2, 5-ジエトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウムサルフェート、4-メチル-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(3, 4, 5-トリメトキシシチリル)-6-トリクロロメチル-2-ピロン、2-トリクロロメチルベンズイミダゾール、2-トリプロモメチルキノリン、4-ジプロモアセチル安息香酸、1, 4-ビス(ジプロモメチル)ベンゼン、トリス(ジプロモメチル)-S-トリアジン、2-(6-メトキシ-ナフト-2-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(ナフト-2-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(4-エトキシメチルナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(4-メトキシ-アントラン-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(フェナン-9-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、0-ナフトキシジアジド-4-スルホン酸クロリド、ナフトキシジアジド-4-スルホン酸エステル、ナフトキシジアジド-5-スルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸-0-ニトロベンジルエステル、p-トルエンスルホン酸-2, 6-ジニトロベンジルエステル、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノンジアド-4-スルホン酸とのエステル化合物、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸とのエステル化合物等を挙げることができるが、本発明ではこれらに限定されるものではない。

【0019】前記光照射により酸を発生する化合物は、パターン形成用感光性樹脂組成物の全固体形成成分の0.1~30重量%、特に0.5~20重量%の範囲で含まれることが望ましい。その含有量が0.1重量%より低くなると、十分な感光特性を得ることが困難にな

る。一方、前記化合物の配合比が30重量%を越えると、均一なレジスト膜を形成することが困難になり、現像後またはエッチング後の除去において残渣が生じる恐れがある。

【0020】更に、本発明の感光性樹脂組成物には、染料または顔料を加えて着色させることができる。それ等染料および顔料の例として、アゾ系、アントラキノ系、フタロシアニン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ジフェニルメタン系、ポリメチン系、アゾメチン系、アクリジン系、キノンイミン系、シアニン系、キノリン系、ニトロ系、ナフトキノン系、ペリレン系等の染料、酸化物系、水酸化物系、硫化物系、フタロシアニン系、クロム酸塩系、硫酸塩系、炭酸塩系、磷酸塩系、金属粉等の無機顔料、ニトロ系、ニトロソ系、アゾ系、フタロシアニン系、縮合多環系等の有機顔料を使用することができる。本発明においては、これら顔料を1 μ m以下、好ましくは0.1 μ m以下の粒子にして使用することにより、微細なカラーパターンが得られる。

【0021】本発明のパターン形成用感光性樹脂組成物は、上記芳香族ポリアミドまたはそのブロック共重合体と光照射により酸を発生する化合物とに、所望により、顔料または染料、その他の諸成分を加え、有機溶媒に溶解または分散して使用される。かかる溶媒としては、例えば、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸メチル等のエステル系溶剤、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の溶媒、またはこれらの混合溶媒が使用目的に応じて使用することができる。本発明のパターン形成用感光性樹脂組成物には、必要に応じて増感剤、溶解抑制剤等を含ませることもできる。また、本発明のパターン形成用感光性樹脂組成物には、必要に応じて、アルカリ水溶液に対する溶解速度を高めるためのプロピオ酪酸、2-メチルプロパン酸等で代表されるカルボン酸化合物を含有させてもよい。

【0022】本発明のパターン形成方法においては、上記感光性樹脂組成物を、溶液または分散液の形態で、基板上に回転塗布法やディッピング法により塗布した後、真空中、加熱下、または加熱真空中で乾燥して感光性樹脂層を形成する。ここに使用する基板としては、例えば、シリコンウエハ、ガラス、各種ポリマーフィルム、表面に各種の絶縁膜や電極、配線が形成されたこれらの基板、ブランクマスク、GaAs、AlGaAs等のIII~V族化合物半導体ウエハ等を挙げることができる。次いで、前記感光性樹脂層に所望のパターンを有するマス

クを通して光（本発明における光とは、紫外線、電子線、X線を含むと定義される）を選択的に照射してパターン露光を行い、感光性樹脂層中に含まれる光照射により酸を発生する化合物から酸を発生させる。この酸は、感光性樹脂層中の前記ポリアミドまたはブロック共重合体における酸によって分解する置換基と反応し、その分子構造を変化させる。この分子構造の変化により露光部は、アルコール成分を含有するアルカリ水溶液に可溶となる。次いで、この露光した感光性樹脂層を、前記アルカリ水溶液で洗浄することにより露光部分の感光性樹脂組成物が除去され、それにより、ポジ型のパターンが形成される。また、未露光部を選択的に除いてネガ型とするためには、未露光部を溶かすが、露光部を溶解しない溶剤を使用して行うことができる。また、この場合、トリアルキルシリクロライドに代表されるシリル化剤の蒸気を導入して、生成したフェノール性水酸基に付加させて、ケイ素含有ポリマー層を形成し、続いて酸素プラズマでの処理によりネガ型パターンを形成することも可能である。更に、本発明においては、感光性樹脂層表面に難溶化層が生成されるのを防ぐために、水溶性樹脂膜を上記感光性樹脂層表面に設けて、露光を行ってもよい。このような水溶性樹脂として、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリマレイン酸等が挙げられる。本発明においては、チャージアップによる電子線によるパターン形成の位置ずれを防止するために、該感光性樹脂層の表面に導電性層を設けてもよい。

【0023】前記光照射に使用される紫外線としては、例えば、KrF、ArF、XeF、XeCl等のようなエキシマレーザ、水銀ランプのi線、h線、g線等をあげることができる。また、前記パターン露光工程において、前記マスクを使用せずに電子線、X線、レーザを走査して前記感光性樹脂層に直接パターン露光を施してもよい。また、前記パターン露光後の感光性樹脂層を70～160℃に加熱して、前記感光性樹脂層中に発生した酸と、感光性樹脂層中の酸により分解する置換基を有する化合物との反応を促進させてもよい。

【0024】上記のように感光性樹脂層を露光した後、アルコール含有アルカリ溶液で現像処理して所望の感光性樹脂組成物パターンを形成する。本発明で使用するアルコール含有アルカリ水溶液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等の無機アルカリ水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、トリメチルヒドロキシアニモニウムヒドロキシド水溶液、ヒドラジン水溶液等の有機アルカリ水溶液を使用することができる。また、アルコールとして、メタノール、エタノール、イソプロパノール等を使用できるが、本発明では、これらに限定されるものではない。また、これらのアルコールの含有量、アルカリ度は、本発明に

よる芳香族ポリアミドの構造、生成する水酸基またはカルボキシル基の濃度、溶解速度等によって、任意に調節することができる。

【0025】

【作用】本発明の感光性樹脂組成物は、上記一般式

(1)で示す繰り返し単位を含む芳香族ポリアミドを含有し、そしてこのポリアミドの芳香族環には、容易に水酸基またはカルボキシル基に変換される基を有しており、これ等の基は、感光性樹脂組成物に共存している光照射により酸を発生する化合物から露光によって発生する酸と反応して、水酸基またはカルボキシル基に変換にされる。その結果、芳香族ポリアミドを含有する感光性樹脂組成物が疎水性から親水性に変化して、露光された部分と未露光部との間に、溶媒溶解性に差が生じる。この溶媒溶解性の差を利用すれば、パターン形成が可能になる。すなわち、上記感光性樹脂組成物から形成される膜にパターン状に露光した後、アルコール含有アルカリ水溶液で親水化された部分をエッチングして、ポジ型パターンを得ることができる。更に、本発明において、一般式(1)で示す繰り返し単位を含む芳香族ポリアミドと両末端にアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基または水酸基を持つポリブタジエン、ポリブタジエンアクリロニトリル共重合体、水添型ポリブタジエンまたはポリシロキサンから選ばれる液状ゴムとのブロック共重合体を用いた場合には、液状ゴムを選択することによって基板に対して種々の可撓性、密着性および接着性を付与することができるので、基板の種類に応じて適宜選択してブロック共重合体を作製し、それにより、より優れたパターン形成用感光性樹脂組成物とすることが可能になる。この様なブロック共重合体は、上記芳香族ポリアミドが海となった海島構造を取るが、この島サイズが100オングストローム程度の大きさであるので、微細パターンを形成しても、十分なパターン精度を保持することができる。更に、本発明において、上記感光性樹脂組成物中に染料または顔料を含有させて、着色した場合には、形成されるパターンの可視化、光学的検出、微細光フィルター等への適用ができるという利点がある。

【0026】

【実施例】以下、更に本発明を実施例をもって説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

5-*t*-ブトキシイソフタル酸28.59g(120ミリモル)、*m*-ジアミノベンゼン12.98g(120ミリモル)、塩化リチウム2.8g、塩化カルシウム8.7g、亜リン酸トリフェニル74.4g、*N*-メチル-2-ピロリドン350ml、ピリジン35mlを500mlの3口丸底フラスコの中に入れ、窒素気流下で攪拌しながら100℃で2時間反応させた後、大量のメタノールに投入して5-*t*-ブトキシ基を持つ芳香族ポリアミドを生成させた。析出したポリマーをメタノール

で還流精製を3回繰り返して目的のポリマーを得た。このポリマー2gとトルエンスルホン酸-2, 2-ジニトロベンジルエステル0.4gとをジメチルホルムアミド10gに溶解し、0.2μmのフィルターで濾過して本発明の感光性樹脂組成物を得た。この組成物をガラス基板上にスピンコートし、真空下、70℃のホットプレートで約1時間ブリーベイクして、厚さ1.0μmの感光性樹脂層を形成した。続いて、KrFエキシマーステップ(NA0.45)でパターン露光を行った後、120℃のホットプレートで5分間ベークした後、メタノール150g、水350g、水酸化ナトリウム5gを混合した水溶液で30秒間浸漬して、現像し、水洗、乾燥した、この形成したパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡で調べたところ、シャープなエッジを持つ0.5μm幅のパターンが得られたことが確認された。

【0027】実施例2

5-ヒドロキシイソフタル酸21.86g(120ミリモル)、2,6-ジアミノフェノール12.98g(120ミリモル)、塩化リチウム2.8g、塩化カルシウム8.07g、亜リン酸トリフェニル74.4g、N-メチル-2-ピロリドン350ml、ピリジン35mlを500mlの3口丸底フラスコの中にいれ、窒素気流下で攪拌しながら100℃で2時間反応させた後、大量のメタノールに投入して5-ヒドロキシル基を持つ芳香族ポリアミドを生成させた。析出したポリマーをメタノールで還流精製を3回繰り返して目的のフェノール性水酸基を持つポリアミドを得た。このポリアミド30gをピリジン200mlに溶解し、炭酸カリウム17.63g、ヨウ過カリウム8.4g、t-ブチルプロモアセテート24.38gを添加して、攪拌しながら7時間リフラックスさせた。続いて、不溶成分を濾過して除去した後、メタノールに滴下して、ポリマーを析出させた。水とメタノールの混合溶媒で3回洗浄した後、50℃で真空乾燥した。¹H-NMRスペクトルの測定結果から、フェノール性水酸基含有ポリアミド中の水酸基のうち、約50%がt-ブトキシカルボニルメトキシ基に変換されていることがわかった。この樹脂を実施例1と全く同様にして感光層を形成し、露光、エッチング、洗浄を行い、電子顕微鏡で形成されたパターンを調べたところ、シャープなエッジを持つ0.4μm幅のパターンが得られてることが確認された。

【0028】実施例3

5-t-ブトキシカルボニルメトキシイソフタル酸14.75g(47.9ミリモル)、6-ヒドロキシ-1,3-ジアミノベンゼン6.25g(50.4ミリモル)、塩化リチウム1.17g、塩化カルシウム3.63g、亜リン酸トリフェニル31.2g、ピリジン14ml、N-メチル-2-ピロリドン150ml、を300mlの3口丸底フラスコの中に入れ、窒素気流下で攪拌しながら100℃で2時間反応させ、両末端にアミノ

アリール基を有するポリアミドを合成した後、両末端にカルボキシル基を有するポリブタジエンアクリロニトリル共重合体(Hycar CTBN 1300x8、分子量:約3600、ニトリル成分含有量:約17モル%、Goodrich社製)9gをN-メチル-2-ピロリドン43mlに溶解させた溶液を更に加えて、更に3時間反応させた。この反応溶液を大量のメタノールに投入して、目的のポリマーを析出させた。このポリマーをジメチルアセトアミドに溶解、メタノールで再沈を2度繰り返して、更にメタノールで還流精製を3回繰り返して、精製、乾燥して柔軟性の高い目的のt-ブトキシカルボニルメトキシ基を持つポリアミドとポリブタジエンアクリロニトリル共重合体とのブロック共重合体(ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合の含有率:約30重量%)を得た。この樹脂を実施例1と全く同様にして感光層を形成し、露光、エッチング、洗浄を行い、電子顕微鏡で形成されたパターンを調べたところ、シャープなエッジを持つ0.7μm幅のパターンが得られていることが確認された。

【0029】実施例4

実施例3において、ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体を両末端にカルボキシル基を持つ水添型ポリブタジエン(CI-1000、分子量:約2100、日本曹達社製)5.2gをピリジン50mlに溶かした溶液に代えた以外は、全く同じ方法で、柔軟性の高い目的のt-ブトキシカルボニルメトキシ基を持つポリアミドと水添型ポリブタジエンとのブロック共重合体(水添型ポリブタジエンの含有率:約20重量%)を得た。この樹脂を実施例1と全く同様にして感光層を形成し、露光、エッチング、洗浄を行い、電子顕微鏡で形成されたパターンを調べたところ、シャープなエッジを持つ0.9μm幅のパターンが得られていることが確認された。

【0030】実施例5

実施例3において、ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体を両末端にカルボキシル基を持つポリシロキサン(XF42-508、分子量:2000、東芝シリコン社製)5.0gをピリジン50mlに溶かした溶液に代えた以外は、全く同じ方法で、柔軟性の高い目的のt-ブトキシカルボニルメトキシ基を持つポリアミドとポリシロキサン(含有率:約20重量%)とのブロック共重合体を得た。この樹脂を実施例1と全く同様にして感光層を形成し、露光、エッチング、洗浄を行い、電子顕微鏡で形成されたパターンを調べたところ、シャープなエッジを持つ0.6μm幅のパターンが得られていることが確認された。また、この樹脂は、ガラス基板へ高い接着性を示した。

【0031】実施例6

実施例3で作製した感光性樹脂組成物に油性染料(C.I. Solvent Red 24 5-3088 SS T EXTRA 白土化学社製)を0.1g溶解して、

同じ方法でガラス基板上に赤色の感光性樹脂層を形成した後、マスクを通して紫外線 (EYE GRANDAGE ESL-310 UV照射装置、光源：メタルハライドランプ、光量：120W/cm) を20分間、照射させた後、同様なエッチング水溶液で現像し、洗浄、乾燥して、パターン状の樹脂層を形成した。電子顕微鏡で形成されたパターンを調べたところ、シャープなエッジを持つ1.5 μ m幅の赤色のパターンが得られていることが確認された。

【0032】実施例7

実施例3で使用した油性染料の代わりに黄色酸化鉄 (C. I. Pigment Yellow 42 5-5163 Anchor FY-766 東邦顔料社製) を0.1g分散して、同じ方法でガラス基板上に黄色の感光性樹脂層を形成した後、マスクを通して電子線 (日新ハイボルテージ社のCUREYRON-EBC-20

0-CB型) を使用して、加速電圧：150KV、ビーム電流：10mA、5MRADの吸収線量を照射させた後、同様なエッチング水溶液で現像し、洗浄、乾燥して黄色のパターン状の樹脂層を形成した。電子顕微鏡で形成されたパターンを調べたところ、シャープなエッジを持つ1.0 μ m幅のパターンまで形成されていることが確認された。

【0033】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、製造が容易で、かつ耐熱性、成膜性、感光性等に優れているので、電子部品用フォトレジスト、液晶用カラーフィルター等として広い分野に有用である。そして、これを用いる本発明のパターン形成方法によれば、超微細加工を施すことができるので、半導体装置の製造に特に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G03F 7/033

7/037

7/039

7/075

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

501

511

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-219228

(43)Date of publication of application : 18.08.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

G03F 7/004

G03F 7/004

G03F 7/033

G03F 7/037

G03F 7/039

G03F 7/075

H01L 21/027

(21)Application number : 06-023585

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 27.01.1994

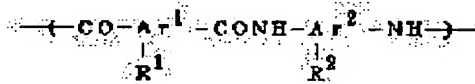
(72)Inventor : KIYOHARA TADASHI
TARUISHI TOMOHIRO

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR FORMATION OF PATTERN AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photosensitive resin compsn. for formation of a pattern which is easily produced and has excellent heat resistance, film forming property and photosensitivity, and to obtain a pattern forming method.

CONSTITUTION: The photosensitive resin compsn. for formation of a pattern contains an aromatic polyamide containing a repeating unit expressed by the formula or a block copolymer of this polyamide with chlorinated rubber, and a compd. which produces acid by irradiation with UV rays, X-rays or electron beams. In the formula, Ar1 and Ar2 are aromatic groups, R1 and R2 are hydrogen atoms, -OH, -OR3, -OC(O)R3 -OC(O)OR3 or -OCH2C(O)OR3, and at least one of R1 and R2 is -OR3, -OC(O)R3, -OC(O)OR3 or -OCH2C(O)OR3, and R3 is a straight-chain or branched-chain alkyl group, aralkyl group or siloxy group- contg. alkyl group which may have substituents.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]-

[Patent number] 2841161

[Date of registration]

23.10.1998

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

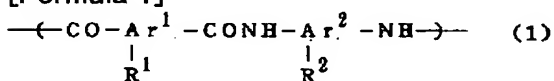
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The photopolymer constituent for pattern formation characterized by containing the aromatic polyamide containing the repeat unit shown by the following general formula (1), and the compound which generates an acid by ultraviolet rays, the X-ray, or electron beam irradiation.

[Formula 1]



(Ar¹ and Ar² express an aromatic series radical among a formula, respectively. R¹ and R²) respectively — a hydrogen atom, —OH, —OR³, R³ and —OC(O) OC[—] (O) OR³, or —OCH₂ C(O) OR³ It expresses. However, R¹ And R² At least one side is —OR³, and R³ and —OC(O) OC[—] (O) OR³. Or —OCH₂ C(O) OR³ It expresses. However, R³ The shape of a straight chain which may have a substituent, a branched chain-like alkyl group, an aralkyl radical, or an alkyl group content siloxy radical is expressed.

[Claim 2] The photopolymer constituent for pattern formation characterized by containing the block copolymer of the aromatic polyamide containing the repeat unit shown by the above-mentioned general formula (1), and the liquid rubber chosen from the polybutadiene which has the amino group, a carboxyl group, an epoxy group, or a hydroxyl group in both ends, a polybutadiene-acrylonitrile copolymer, hydrogenation mold polybutadiene, or a polysiloxane, and the compound which generates an acid by ultraviolet rays, the X-ray, or electron beam irradiation.

[Claim 3] The photopolymer constituent for pattern formation according to claim 1 or 2 characterized by the photopolymer constituent for pattern formation containing a color pigment or a color.

[Claim 4] The pattern formation approach characterized by developing negatives in the alkali water solution which applies claim 1 and the photopolymer constituent for pattern formation according to claim 2 or 3 to a substrate, forms a photopolymer layer, performs desired pattern exposure in this photopolymer layer, and contains alcohol.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the photopolymer constituent for pattern formation excellent in thermal resistance, membrane formation nature, adhesion, plasma-etching-proof nature, etc., and the pattern formation approach using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the production process of semiconductor devices, such as LSI, the ultra-fine processing technology by the photolithography is used, and circuit formation of a semi-conductor is made. That is, by forming the photoresist film on substrates, such as a silicon single crystal wafer, using the photopolymer constituent pattern formed by performing a development after pattern exposure in this film as an etching mask, and etching the substrate to expose, a detailed line and a detailed aperture are formed and it is manufactured. The more detailed processing technique is needed with high integration of LSI, and, as for this micro processing, the photopolymer ingredient which can respond to it is called for. As a property required of such an ingredient, there are high thermal resistance, membrane formation nature, adhesion with a substrate, a high sensitivity property over exposure, etc. Although the photopolymer constituent ingredient which consists of combination of a polyhydroxy styrene derivative, a phenol resin derivative, and the compound that generates an acid by optical exposure is conventionally proposed to such demand characteristics, it has the problem that it is not yet enough in respect of thermal resistance, membrane formation nature, and adhesion.

[0003]

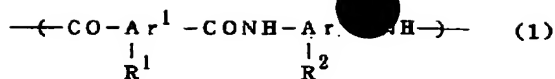
[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in offering the suitable photopolymer constituent for pattern formation for the micro-machining process in manufacture of offering the photopolymer constituent which this invention makes the dissolution of the fault mentioned above a technical problem, and especially the purpose excels [constituent] in thermal resistance, membrane formation nature, photosensitivity, etc., and is obtained by low cost, a semiconductor device, etc. Other purposes of this invention are to offer the pattern formation approach applicable to the micro-machining process in manufacture of a semiconductor device etc.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention person came to complete a header and this invention for solving many above-mentioned problems, when the photopolymer constituent was produced using the aromatic polyamide which includes the repeat unit shown by the following general formula (1) as a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned trouble should be solved, and the compound which generates an acid in ultraviolet rays, an X-ray, or electron beam irradiation.

[0005] The 1st photopolymer constituent of this invention is characterized by containing the aromatic polyamide containing the repeat unit shown by the following general formula (1), and the compound (henceforth "the compound which generates an acid by optical exposure") which generates an acid by ultraviolet rays, the X-ray, or electron beam irradiation.

[Formula 2]



(Ar1 and Ar2 express an aromatic series radical among a formula, respectively. R1 and R2 respectively — a hydrogen atom, —OH, —OR3, R3 and —OC(O) OC[—] (O) OR3, or —OCH2 C(O) OR3 It expresses. However, R1 And R2 At least one side is —OR3, and R3 and —OC(O) OC[—] (O) OR3. Or —OCH2 C(O) OR3 It expresses. However, R3 The shape of a straight chain which may have a substituent, a branched chain-like alkyl group, an aralkyl radical, or an alkyl group content siloxy radical is expressed.

[0006] The 2nd photopolymer constituent of this invention is characterized by containing the block copolymer of the aromatic polyamide containing the repeat unit shown by the above-mentioned general formula (1), and the liquid rubber chosen from the polybutadiene which has the amino group, a carboxyl group, an epoxy group, or a hydroxyl group in both ends, a polybutadiene-acrylonitrile copolymer, hydrogenation mold polybutadiene, or a polysiloxane, and the compound which generates an acid by optical exposure. The pattern formation approach of this invention applies the above 1st or the 2nd photopolymer constituent to a substrate, forms a photopolymer layer, performs desired pattern exposure in this photopolymer layer, and is characterized by developing negatives in the alkali water solution containing alcohol.

[0007] Hereafter, this invention is explained to a detail. It sets to the aromatic polyamide which includes the repeat unit shown by the above-mentioned general formula (1) in this invention, and is Ar1. And Ar2 As an aromatic series radical shown, the condensed ring and the two or more benzene rings which consist not only of a benzene monocycle but of the two or more benzene rings may connect through direct coupling, a carbon atom, and/or a hetero atom. Moreover, an aromatic series radical may be the heterocycle of aromaticity, such as a pyridine ring. Moreover, R1 And R2 At least one side is —OR3, and R3 and —OC(O) OC[—] (O) OR3. Or —OCH2 C(O) OR3 Although expressed As the example, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, A methoxy methoxy group, a butoxycarbonyl methoxy group, p-BUROMO phenyl carbonyl methoxy group, A benzyloxy radical, acetoxyl, ethyl carbonyloxy group, propyl carbonyloxy group, Butyl carbonyloxy group, a methoxycarbonyloxy radical, an ethoxycarbonyloxy radical, A propoxycarbonyloxy radical, a butoxycarbonyloxy radical, benzyloxy carbonyloxy group, a trimethylsiloxy radical, a butyl carbonyl methoxy group, a phenoxy carbonyloxy radical, etc. can be raised.

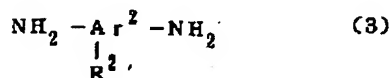
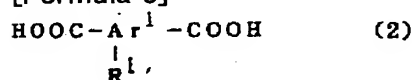
[0008] The above-mentioned aromatic polyamide in this invention is the radical R1 easily changed into a hydroxyl group or a carboxyl group at an aromatic series ring, and R2. It is characterized by having. When the polyamide which has the radical which exists in this aromatic series ring, and which is easily changed into a hydroxyl group or a carboxyl group is made to coexist with the matter which generates an acid by optical exposure, that radical easily changed into a hydroxyl group or a carboxyl group decomposes with the acid generated by exposure, a hydrophobic polyamide changes to the hydrophilic matter, and a difference produces it in solvent solubility between the unexposed section and the exposure section by it. Patternizing becomes possible by using the difference of this solvent solubility. In this invention, the above-mentioned aromatic polyamide has the desirable thing of the range of molecular weight 1,000–200,000. Moreover, R1 which is the radical in aromatic polyamide which reacts with an acid and is easily changed into a hydroxyl group or a carboxyl radical And R2 20 – 100% of a content is desirable to all the aromatic series radicals contained in aromatic polyamide. If there are too few the contents, there will be little molecular structure change after exposure, etching will not be performed easily, and resolution will cause problems, such as being bad.

[0009] Aromatic polyamide including the repeat unit in this invention shown by the above-mentioned general formula (1) At least one side of the diamine shown as a dicarboxylic acid component and a diamino component by the dicarboxylic acid shown by the following general formula (2) and the following general formula (3) is used. (the manufacture approach (I))

[whether it manufactures by carrying out condensation polymerization of the dicarboxylic acid component and diamino component containing it etc., and] To or the hydroxyl group of the

phenolic hydroxyl group content polyamide manufactured using either [at least] phenolic hydroxyl group content dicarboxylic acid or phenolic hydroxyl group content diamine as a dicarboxylic acid component and a diamino component The following general formula (4) The functionality compound shown by - (7) can be made to be able to react, and it can manufacture (the manufacture approach (II)).

[Formula 3]



(Ar¹ and Ar² express an aromatic series radical among a formula, respectively. R¹ ' and R² ') respectively -OR³, and R³ and -OC(O) OC[-] (O) OR³ Or -OCH₂ C(O) OR³ expressing — R³ [however,] The shape of a straight chain which may have a substituent, a branched chain-like alkyl group, an aralkyl radical, or an alkyl group content siloxy radical is expressed.

XR³ (4)

XC(=O)R³ (5)

R⁴ OC(=O)OR³ (6)

XCH₂ C(=O)OR³ (7)

(Expressing the shape of a straight chain in which X may have a halogen atom and R³ may have a substituent, a branched chain-like alkyl group, an aralkyl radical, or an alkyl group content siloxy radical, R⁴ expresses the aromatic series radical which may have the shape of a straight chain, a branched chain-like alkyl group, or a substituent.)

[0010] When manufacturing the above-mentioned aromatic polyamide, a well-known approach (the macromolecule functional material series 2, composition and the reaction of a macromolecule, the edited by Society of Polymer Science, Japan, 1991) can be used conventionally. That is, when using the manufacture approach of the polyamide by said manufacture approach (I), a nylon salt method, a solution condensation method, the activity esterifying method, the direct method that used the condensing agent can be applied. Moreover, when manufacturing the above-mentioned aromatic polyamide via composition of a phenolic hydroxyl group content polyamide by said manufacture approach (II), the direct method which used the condensing agent with possible making it react, without protecting this phenolic hydroxyl group can be used. When manufacturing a polyamide using a condensing agent, a well-known thing can be used as a condensing agent (the macromolecule functional material series 2, composition and the reaction of a macromolecule, the edited by Society of Polymer Science, Japan, 1991). In this invention, although there is no limit in the condensing agent to be used in any way, the condensing agent which consists of combination of available phosphite and a pyridine derivative easily by low cost is used preferably. On the occasion of a condensation reaction, the solution polymerization method using the mixed solvent containing a pyridine derivative is usually adopted. Under the present circumstances, as an organic solvent used, amide system solvents, such as N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, and a N-methyl-2-pyrrolidone, are raised as a desirable thing. As for the amount of these solvents used, it is desirable that it is the amount which contains a reaction component five to 30% of the weight. Moreover, when manufacturing the above-mentioned aromatic polyamide using the condensing agent represented by phosphorous acid triphenyl and the pyridine, as for condensing agents, such as this, it is desirable to use by the amount of [more than / used / 2 double mol of the dicarboxylic acid to be used]. Furthermore, a small amount of lithium chloride and calcium chloride may be added to the amide system solvent represented by the N-methyl-2-pyrrolidone. A reaction is about 120 degrees C in temperature from a room temperature, and, thereby, can compound the target polyamide that what is necessary is just to carry out from 30 minutes for several hours.

[0011] The aromatic polyamide containing the repeat unit which is used in the photopolymer

constituent of the above of this invention and which is shown by the above-mentioned general formula (1), The polybutadiene which has the amino group, a carboxyl group, an epoxy group, or a hydroxyl group in both ends, The block copolymer with the liquid rubber chosen from a polybutadiene-acrylonitrile copolymer, hydrogenation mold polybutadiene, or a polysiloxane The corresponding aromatic polyamide which has an amino group or a carboxyl group in both ends at both ends to the liquid rubber which has the amino group, a carboxyl group, an epoxy group, or a hydroxyl group can be manufactured by carrying out block polymerization. The aromatic polyamide which has an amino group or a carboxyl group in such both ends can be obtained by making it react using superfluously either the above-mentioned dicarboxylic acid component or a diamine component.

[0012] General formula [which is used for manufacture of a polyamide including the repeat unit shown by the above-mentioned general formula (1) in this invention / above-mentioned] (2) The dicarboxylic acid shown and as diamines shown by the above-mentioned general formula (3) 5-methoxy isophthalic acid, 5-ethoxy isophthalic acid, 5-isopropoxy isophthalic acid, 5-t-butyl ester isophthalic acid, 4-t-butoxy isophthalic acid, A 4-ethoxy phthalic acid, 5-benzyloxy isophthalic acid, 5-trimethylsiloxy isophthalic acid, 3-trimethylsiloxy phthalic acid, 4-trimethylsiloxy phthalic acid, 5-t-butoxy cull BONIRUMETOKISHI isophthalic acid, a 5-t-butoxy cull BONIRUMETOKISHI phthalic acid, A 2-t-butoxycarbonyloxy terephthalic acid, the 5-methoxy -1, 3-diaminobenzene, 5-t-butoxy - 1, 3-diaminobenzene, 5-benzyloxy - 2, 6-diaminobenzene, 5-t-butoxy - 2, 6-diamino pyridine, 5-trimethyl ether -1, 3-diamino pyridine, 3, and 3'-diisopropyl oxy-- Although a 4 and 4'-diamino biphenyl etc. is raised, in this invention, it is not limited to these. Moreover, these two or more kinds may be mixed and used.

[0013] In this invention, other dicarboxylic acid (dicarboxylic acid without R1) other than the dicarboxylic acid shown by the above-mentioned general formula (2) may be used as a dicarboxylic acid component in aromatic polyamide. As aromatic series dicarboxylic acid other than the dicarboxylic acid shown by the above-mentioned general formula (2) For example, phthalic-acid, isophthalic acid, terephthalic-acid, 4, and 4'-biphenyl dicarboxylic acid, 3 and 3'-methylene 2 benzoic-acid, 4, and 4'-methylene 2 benzoic-acid, 4, and 4'-oxy-2 benzoic acid, 4 and 4'-thio 2 benzoic-acid, 3, and 3'-carbonyl 2 benzoic-acid, 4, and 4'-sulfonyl 2 benzoic acid, 1, 4-naphthalene dicarboxylic acid, 1, 5-naphthalene dicarboxylic acid, A 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 4, and 4'-dicarboxy benzophenone, 2 and 2-screw (4-carboxyphenyl) propane, screw (4-carboxyphenyl) methane, 2 and 2-screw (4-carboxyphenyl) hexafluoropropane, The 2, 6-dicarboxy pyridine, N, and N'-methylene phthalimide -3, 3'-dicarboxylic acid, 5-hydroxy isophthalic acid, 4-hydroxy isophthalic acid, 2-hydroxy isophthalic acid, a 3-hydroxy phthalic acid, a 4-hydroxy phthalic acid, 4-hydroxy - Although dicarboxylic acid or these derivatives, such as a 2 and 5-dicarboxy pyridine, can be mentioned It is not limited to these. moreover, these one sorts -- or two or more sorts may use it, mixing. Moreover, you may use together with the dicarboxylic acid shown by the above-mentioned general formula (2).

[0014] Similarly, as a diamine component in the aromatic polyamide in this invention, other aromatic series diamines (diamine without R2) other than the diamine shown by the above-mentioned general formula (3) may be used. As aromatic series diamines other than the diamine shown by the above-mentioned general formula (3) m-phenylenediamine, p-phenylene diamine, 2, 4-diamino-1,3,5-trimethylbenzene, A 1, 3-diamino xylene, 4, and 4'-diamino -3, 3', 5, and 5'-tetramethyl biphenyl, Screw (3-methyl-4-aminophenyl) methane, 2, and 2'-screw (4-aminophenyl) hexafluoropropane, 2 and 2'-FURORO methane -4, a 4'-diamino biphenyl, 1, 3-screw (3-amino phenoxy) benzene, 2 and 2'-screw-[(4-(4-amino phenoxy) phenyl] hexafluoropropane --) The 4 and 4'-diamino diphenyl ether, 3, and 3'-dimethyl -4, 4'-diamino diphenyl ether, A 3 and 3'-diamino diphenyl sulfide, 4, and 4'-diamino diphenyl sulfide, Meta-tolylenediamine, 3, and 3'-diamino diphenyl ether, 3, 4'-diamino diphenyl ether, The 3 and 3'-dimethyl -4, 4'-diaminodiphenyl thioether, 3 and 3'-diethoxy -4, 4'-diaminodiphenyl thioether, A 3 and 3'-diaminodiphenyl thioether, 4, and 4'-diamino benzophenone, Screw (3, 5-dimethyl-4-aminophenyl) methane, screw (3, 5-diethyl-4-aminophenyl) methane, The screw (3-ethyl-5-methyl-4-aminophenyl) methane, 3, and 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino benzophenone, 3 and 3'-diamino diphenylmethane, 4, and 4'-diamino diphenylmethane, 3 and 3'-dimethoxy -4, 4'-diamino

diphenylmethane, 2, and 2-screw (3-aminophenyl) propane, A 2 and 2-screw (4-aminophenyl) propane, 4, and 4'-diamino diphenyl sulfoxide, 4 and 4'-diaminodiphenyl sulfone, 3, and 3'-diaminodiphenyl sulfone, Bench gin, 3, and 3'-dimethyl bench gin, 3, and 3'-dimethoxy bench gin, A 3 and 3'-diamino biphenyl, p-xylylene diamine, m-xylylene diamine, Trimethylene-screw (4-amino benzoate), 1, and 1-screw (4-aminophenyl) cyclohexane, Screw [4-(3-amino phenoxy) phenyl] sulfone, 3, and 3'-dihydroxy -4, a 4'-diamino biphenyl, 2, 5-diamino pyridine, 2, 6-diamino pyridine, 4-hydroxy - 2, a 5-dicarboxy pyridine, 2, 6-diaminophenol, 2, 3-diamino-4-hydroxy pyridine, 2, and 2-screw (4-hydroxy-3-aminophenyl) hexafluoropropane etc. -- it is -- these one sorts -- or two or more sorts can use it, mixing. Moreover, this etc. may use together with the diamine shown by the above-mentioned general formula (3).

[0015] furthermore, as the phenolic hydroxyl group content dicarboxylic acid used in order to manufacture the phenolic hydroxyl group content polyamide in said manufacture approach (II), and phenolic hydroxyl group content diamine For example, 5-hydroxy isophthalic acid, 4-hydroxy isophthalic acid, 2-hydroxy isophthalic acid, a 3-hydroxy phthalic acid, a 4-hydroxy phthalic acid, 2 and 2-screw (4-hydroxy-3-aminophenyl) hexafluoropropane, 2, 3-diamino-4-hydroxy pyridine, 3, and 3'-dihydroxy -4, a 4'-diamino biphenyl, 4-hydroxy - Although a 2 and 5-dicarboxy pyridine etc. is mentioned In this invention, it is not limited to these. Moreover, when manufacturing this phenolic hydroxyl group content polyamide, it is said phenolic hydroxyl group content carboxylic acid and hydroxyl group, or R1. The dicarboxylic acid which it does not have may be used together. Moreover, said phenolic hydroxyl group content diamine, the above mentioned hydroxyl group, or R2 You may use together with the diamines which it does not have.

[0016] moreover, as an example of the compound shown by the above-mentioned phenolic hydroxyl group content polyamide and general formula (4) - (7) made to react Methyl chloride, a methyl bromide, an ethyl star's picture, n-propyl chloride, i-propyl star's picture, n-butyl carbonyl chloride, t-butyl carbonyl chloride, i-butyl star's picture, benzyl chloride, a benzyl star's picture, Acetyl chloride, propanoyl chloride, n-propylcarbonyl star's picture, i-propylcarbonyl star's picture, n-butyl carbonyl chloride, t-butyl carbonyl chloride, i-butyl carbonyl chloride, A methoxymethyl star's picture, p-BUROMO phenacyl chloride, trimethylsilyl chloride, Benzyloxycarbonyl chloride, t-butyl BUROMO acetate, 4-t-butyl benzyl chloride, 2 carbonic-acid G t-butyl, diethyl carbonate, Diphenyl carbonate, KUROROGI acid isopropyl, KUROROGI acid isobutyl, t-butoxy cull BONIRUKURORAIDO, t-butyl pentachlorophenyl carbonate, p-carboxyphenyl-n-butyl carbonate, p-carboxyphenyl-n-ethyl carbonate, p-carboxyphenyl-n-pentyl carbonate, p-carboxyphenyl-n-amyl carbonate, p-carboxy phenylethyl carbonate, etc. can be mentioned.

[0017] The block copolymer used in the 2nd photopolymer constituent of this invention can be manufactured by carrying out the block copolymer of the aromatic polyamide which has the repeat unit shown by the above-mentioned general formula (1) manufactured as mentioned above, and the liquid rubber chosen from the polybutadiene which has the amino group, a carboxyl group, an epoxy group, or a hydroxyl group in both ends, a polybutadiene acrylonitrile copolymer, hydrogenation mold polybutadiene, or a polysiloxane. As liquid rubber, such as this, glass transition temperature is 10 degrees C or less, and the thing of the range of molecular weight 500-10,000 is desirable, and can use what is marketed. As an example of the liquid rubber which can be used, to both ends, the amino group, a carboxyl group, The polybutadiene and polybutadiene-acrylonitrile copolymer which has a hydroxyl group and an epoxy group as Hycar series from Goodrich The hydrogenation mold polybutadiene which has a carboxyl group or a hydroxyl group in both ends as G1 and G2 series from Nippon Soda Co., Ltd. Furthermore, what has the various molecular weight of polish clo KISAN which has the amino group, a carboxyl group, a hydroxyl group, and an epoxy group in both ends is marketed from a Toshiba silicon company, a Shin-etsu silicon company, and Chisso Corp.

[0018] On the other hand, the compound and mixture with various kinds well-known as a compound which generate an acid by optical exposure can be used. for example, CF₃ SO₃-, such as diazonium salt, phosphonium salt, sulfonium salt, and iodonium salt, p-CH₃ C₆ H₄ SO₃-, and p-NO₂ C₆ H₄ SO₃- etc. -- a salt, an organic halogenated compound, orthoquinone diazide sulfonyl chloride, a sulfonate, etc. are mentioned. Said organic halogenated compound is a

compound which forms an acid. these concrete compounds — U.S. Pat. No. 3515552 specification — the same — the No. 3536489 specification — the same — the No. 3779778 specification — further — JP,54-74728,A — the same — 55 No. -24113 official report — similarly it is indicated by 55 No. -77742 official report etc. When concrete instantiation of such a compound is mentioned, JI (p-t-buthylphenyl) iodonium trifluoromethane sulfonate, Diphenyliodonium trifluoromethane sulfonate, benzoin tosylate, o-nitroglycerine benzo RUPARA toluenesulfonate, screw (4-t-buthylphenyl) iodonium trifluoromethane sulfonate, t-butyl-alpha-(p-toluenesulfonyloxy) acetate, triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate, Tori (t-buthylphenyl) sulfonium trifluoromethane sulfonate, Benzene diazonium toluenesulfonate, 4-(G n-propylamino)- Benzo NIUMU tetrafluoroborate, 4-p-trimercapto -2, 5-diethoxy benzene diazonium hexafluorophosphate, Tetrafluoroborate, diphenylamine-4-diazonium sulfate, A 4-methyl-6-TORIKURORO methyl-2-pyrone, a 4-(3, 4, 5-trimethoxy styryl)-6-TORIKURORO methyl-2-pyrone, 2-TORIKURORO methylbenzimidazol, 2-tribromomethyl quinoline, 4-dibromo acetyl benzoic acid, 1, 4-screw (dibromo methyl) benzene, Tris (dibromo methyl)-S-triazine, 2-(6-methoxy-naphth-2-IRU)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-S-triazine, 2-(naphth-1-IRU)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-S-triazine, 2-(naphth-2-IRU)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-S-triazine, 2-(4-ethoxy methyl naphth-1-IRU)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-S-triazine, 2-(4-methoxy-Anh Tran-1-IRU)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-S-triazine, 2-(phenan-9-IRU)-4, 6-screw-TORIKURORO methyl-S-triazine, 0-naphthoxy diazido-4-sulfonic acid chloride, a naphthoxy diazido-4-sulfonate, A naphthoxy diazido-5-sulfonate, p-toluenesulfonic acid-0-nitrobenzyl ester, P-toluenesulfonic acid -2, 6-dinitro benzyl ester, screw (phenyl sulfonyl) diazomethane, The ester compound of a screw (phenyl sulfonyl) methane, 2, 3 and 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone and a 1 and 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonic acid, Although the ester compound of a 2, 3, 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone and a 1 and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonic acid etc. can be mentioned, in this invention, it is not limited to these.

[0019] Especially the compound that generates an acid by said optical exposure has the desirable thing of all the solid-state formation components of the photopolymer constituent for pattern formation included in 0.5 - 20% of the weight of the range 0.1 to 30% of the weight. If the content becomes lower than 0.1 % of the weight, it will become difficult to acquire sufficient sensitization property. On the other hand, when the compounding ratio of said compound exceeds 30 % of the weight, it becomes difficult to form the uniform resist film, or there is a possibility that residue may arise in the removal after development or etching.

[0020] Furthermore, a color or a pigment can be added to the photopolymer constituent of this invention, and it can be made to color. As an example of colors, such as it, and a pigment, an azo system, an anthraquinone system, a phthalocyanine system, An indigo system, a thioindigo system, a diphenylmethane system, a poly methine system, An azomethine system, an acridine system, a quinone imine system, a cyanine system, a quinoline system, Colors, such as a nitroglycerine system, a naphthoquinone system, and a perylene system, an oxide system, a hydroxide system, The organic pigment of inorganic pigments, such as a sulfide system, a phthalocyanine system, a chromate system, a sulfate system, a carbonate system, a phosphate system, and a metal powder, a nitroglycerine system, nitroso **, an azo system, a phthalocyanine system, and condensation ***** can be used. In this invention, a detailed color pattern is obtained by using 1 micrometer or less by making these pigments into a particle 0.1 micrometers or less preferably.

[0021] To the above-mentioned aromatic polyamide or its block copolymer, and the compound that generates an acid by optical exposure, by request, the photopolymer constituent for pattern formation of this invention adds a pigment or a color, and many other components, and it is used for an organic solvent, dissolving or distributing. As this solvent, for example A cyclohexanone, an acetone, a methyl ethyl ketone, Ketones, such as methyl isobutyl ketone, methyl cellosolve, methyl-cellosolve acetate, Ethylcellosolve, ethylcellosolve acetate, butyl cellosolve, Cellosolve system solvents, such as butyl-cellosolve acetate, ethyl acetate, butyl acetate, Ester solvents, such as isoamyl acetate and methyl lactate, a N-methyl-2-pyrrolidone, Solvents, such as dimethylacetamide, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, dioxane, and a tetrahydrofuran, or

these mixed solvents can be used according to the purpose of use. Sensitizer, a dissolution inhibitor, etc. can also be included in the photopolymer constituent for pattern formation of this invention if needed. Moreover, the photopolymer constituent for pattern formation of this invention may be made to contain the carboxylic-acid compound represented with the PUROPIO butanoic acid for raising the dissolution rate to an alkali water solution, an isobutane acid, etc. if needed.

[0022] the pattern formation approach of this invention — setting — the above-mentioned photopolymer constituent — the gestalt of a solution or dispersion liquid — it is — a substrate top — the rotation applying method and DIPINGU — after applying by law, it dries under a vacuum, heating, or a heating vacuum, and a photopolymer layer is formed. As a substrate used here, III(s), such as these substrates, a blank mask, GaAs, and AlGaAs, — V group compound semiconductor wafer, etc. with which various kinds of insulator layers, an electrode, and wiring were formed in a silicon wafer, glass, various polymer films, and a front face can be mentioned, for example. Subsequently, light (with the light in this invention, defined as including ultraviolet rays, an electron ray, and an X-ray) is alternatively irradiated through the mask which has a desired pattern in said photopolymer layer, pattern exposure is performed, and an acid is generated from the compound which generates an acid by the optical exposure included in a photopolymer layer. This acid reacts with the substituent decomposed with the acid in said polyamide or block copolymer in a photopolymer layer, and changes that molecular structure. It becomes meltable [the exposure section] in the alkali water solution containing an alcoholic component by change of this molecular structure. Subsequently, by washing this exposed photopolymer layer in said alkali water solution, the photopolymer constituent of an exposure part is removed and, thereby, the pattern of a positive type is formed. Moreover, although the unexposed section is melted in order to consider as a negative mold, removing the unexposed section alternatively, it can carry out using the solvent which does not dissolve the exposure section. Moreover, the steam of the silylation reagent represented by trialkyl silyl chloride in this case is introduced, and it is also possible to make it add to the generated phenolic hydroxyl group, to form a silicon content polymer layer, and to form a negative-mold pattern by processing with the oxygen plasma continuously. Furthermore, in this invention, in order to prevent a refractory-ized layer being generated by the photopolymer layer front face, you may expose by preparing the water-soluble-resin film in the above-mentioned photopolymer layer front face. As such water soluble resin, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, polystyrene-sulfonate, a polymer lane acid, etc. are mentioned. In this invention, in order to prevent a location gap of the pattern formation by the electron ray by the charge up, a conductive layer may be prepared in the front face of this photopolymer layer.

[0023] As ultraviolet rays used for said optical exposure, excimer laser, such as KrF, ArF, XeF, and XeCl, i line of a mercury lamp, h line, g line, etc. can be raised, for example. Moreover, in said pattern exposure process, an electron ray, an X-ray, and laser may be scanned without using said mask, and direct pattern exposure may be given to said photopolymer layer. Moreover, the photopolymer layer after said pattern exposure may be heated at 70–160 degrees C, and the reaction of the acid generated in said photopolymer layer and the compound which has the substituent decomposed with the acid in a photopolymer layer may be promoted.

[0024] After exposing a photopolymer layer as mentioned above, a development is carried out with an alcoholic content alkali solution, and a desired photopolymer constituent pattern is formed. As an alcoholic content alkali water solution used by this invention, organic alkali water solutions, such as inorganic alkali water solutions, such as a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, a sodium carbonate, a sodium silicate, and a meta-sodium silicate, a tetramethylammonium hydroxide water solution, a trimethyl hydroxy ammonium hydroxide water solution, and a hydrazine water solution, can be used, for example. Moreover, as alcohol, although a methanol, ethanol, isopropanol, etc. can be used, by this invention, it is not limited to these. Moreover, the content of these alcohol and an alkali level can be adjusted to arbitration with the concentration of the structure of the aromatic polyamide by this invention, the hydroxyl group to generate, or a carboxyl group, a dissolution rate, etc.

[0025]

[Function] The photopolymer constituent of this invention contains aromatic polyamide including the repeat unit shown by the above-mentioned general formula (1), and radicals, such as this, react with the acid generated by exposure from the compound which generates an acid by the optical exposure which lives together in the photopolymer constituent by having the radical easily changed into a hydroxyl group or a carboxyl group at the aromatic series ring of this polyamide, and it is made at conversion a hydroxyl group or a carboxyl group. Consequently, the photopolymer constituent containing aromatic polyamide changes from hydrophobicity to a hydrophilic property, and a difference arises in solvent solubility between the parts and the unexposed sections which were exposed. Pattern formation will become possible if the difference of this solvent solubility is used. That is, after exposing in the shape of a pattern on the film formed from the above-mentioned photopolymer constituent, the part by which hydrophilization was carried out in the alcoholic content alkali water solution can be etched, and a positive type pattern can be obtained. Since various flexibility, adhesion, and an adhesive property can be given to a substrate by choosing liquid rubber when a block copolymer with the liquid rubber chosen from the aromatic polyamide which furthermore includes the repeat unit shown by the general formula (1) in this invention, the polybutadiene which has the amino group, a carboxyl group, an epoxy group, or a hydroxyl group in both ends, a polybutadiene acrylonitrile copolymer, hydrogenation mold polybutadiene, or a polysiloxane is used. According to the class of substrate, it chooses suitably, a block copolymer is produced, and it becomes possible to consider as the more excellent photopolymer constituent for pattern formation by that cause. Although such a block copolymer takes the sea island structure from which the above-mentioned aromatic polyamide became the sea, since this island size is the magnitude which is about 100Å, even if it forms a detailed pattern, it can hold sufficient pattern precision. Furthermore, in this invention, when a color or a pigment is made to contain and it colors into the above-mentioned photopolymer constituent, there is an advantage that application to visualization of the pattern formed, optical detection, a detailed light filter, etc. can be performed.

[0026]

[Example] Hereafter, although this invention is further explained with an example, this invention is not limited to these.

28.59g [of example 15-t-butoxy isophthalic acid] (120 millimol), 12.98g [of meta diaminobenzene] (120 millimol), 2.8g [of lithium chlorides, 8.7g / of calcium chlorides, and phosphorous acid triphenyl 74.4g, 350ml / of N-methyl-2-pyrrolidones, and pyridine 35ml is put in into a 500ml three-lot round bottom flask, and after making it react at 100 degrees C for 2 hours, agitating under a nitrogen air current, the aromatic polyamide which supplies to a lot of methanols and has a 5-t-butoxy radical was made to generate. Reflux purification was repeated for the polymer which deposited 3 times with the methanol, and the target polymer was obtained. This polymer 2g and toluenesulfonic acid -2 and 2-dinitro benzyl ester 0.4g were dissolved in dimethylformamide 10g, it filtered with the 0.2-micrometer filter, and the photopolymer constituent of this invention was obtained. The spin coat of this constituent was carried out on the glass substrate, it carried out pulley baking with the 70-degree C hot plate under the vacuum for about 1 hour, and the photopolymer layer with a thickness of 1.0 micrometers was formed. Then, BEKU [with a 120-degree C hot plate] for 5 minutes after performing pattern exposure by the KrF excimer stepper (NA0.45) When it was immersed for 30 seconds the back in methanol 150g, 350g of water, and the water solution that mixed 5g of sodium hydroxides, negatives were developed and the scanning electron microscope investigated the cross-section configuration of this formed pattern rinsed and dried, it was checked that the pattern of 0.5-micrometer width of face with a sharp edge had been obtained.

[0027] Example 25-hydroxy isophthalic acidg [21.86] (120 millimol) and 2 and 6-diaminophenol 12.98g (120 millimol), 2.8g [of lithium chlorides], 8.07g [of calcium chlorides], and phosphorous acid triphenyl 74.4g, 350ml [of N-methyl-2-pyrrolidones], and pyridine 35ml is put in into a 500ml three-lot round bottom flask, and after making it react at 100 degrees C for 2 hours, agitating under a nitrogen air current, the aromatic polyamide which supplies to a lot of methanols and has 5-hydroxyl was made to generate. The polyamide which repeats reflux purification for the polymer which deposited 3 times with a methanol, and has the target phenolic

hydroxyl group was obtained. This polyamide 30g is dissolved in pyridine 200ml, and reflux was carried out for 7 hours, adding and agitating 17.63g [of potassium carbonate], and yaw fault potassium 8.4g, and t-butyl BUROMO acetate 24.38g. Then, after filtering and removing an insoluble element, it was dropped at the methanol and the polymer was deposited. After the mixed solvent of water and a methanol washed 3 times, the vacuum drying was carried out at 50 degrees C. The measurement result of 1 H-NMR spectrum showed that about 50% of the hydroxyl group in a phenolic hydroxyl group content polyamide was changed into the t-butoxy cull BONIRUMETOKISHI radical. The sensitization layer was formed for this resin completely like the example 1, exposure, etching, and washing were performed, and when the pattern formed with the electron microscope was investigated, it was checked that the pattern of 0.4-micrometer width of face with a sharp edge is obtained.

[0028] 14.75g (47.9 millimol) of example 35-t-butoxy cull BONIRUMETOKISHI isophthalic acid, 6-hydroxy - 1, 3-diaminobenzene 6.25g (50.4 millimol), 1.17g [of lithium chlorides], 3.63g [of calcium chlorides], and phosphorous acid triphenyl 31.2g, Pyridine 14ml and 150ml of N-methyl-2-pyrrolidones are put in into a 300ml three-lot round bottom flask. After compounding the polyamide which is made to react at 100 degrees C for 2 hours, and has an amino aryl group in both ends, agitating under a nitrogen air current, the polybutadiene acrylonitrile copolymer (Hycar CTBN 1300x8 and molecular weight: — about 3600 and nitril quantitative formula: about 17-mol % —) which has a carboxyl group in both ends the product made from Goodrich — the solution made to dissolve 9g in 43ml of N-methyl-2-pyrrolidones was added further, and was made to react for further 3 hours This reaction solution was thrown into a lot of methanols, and the target polymer was deposited. Reprecipitation was twice repeated for this polymer with the dissolution and a methanol to dimethylacetamide, and the block copolymer (content of polybutadiene-acrylonitrile copolymerization: about 30 % of the weight) of the polyamide and polybutadiene acrylonitrile copolymer which repeat reflux purification 3 times with a methanol, refine, dry, and have the t-butoxy cull BONIRUMETOKISHI radical of the high purpose of flexibility was obtained further. The sensitization layer was formed for this resin completely like the example 1, exposure, etching, and washing were performed, and when the pattern formed with the electron microscope was investigated, it was checked that the pattern of 0.7-micrometer width of face with a sharp edge is obtained.

[0029] In example 4 example 3, except having replaced hydrogenation mold polybutadiene (CI-1000 molecular weight: about 2100, Nippon Soda Co., Ltd. make) 5.2g which has a carboxyl group for a polybutadiene-acrylonitrile copolymer in both ends with the solution melted to pyridine 50ml, it is the completely same approach and the block copolymer (content of hydrogenation mold polybutadiene: about 20 % of the weight) of a polyamide and hydrogenation mold polybutadiene with the t-butoxy cull BONIRUMETOKISHI radical of the high purpose of flexibility was obtained. The sensitization layer was formed for this resin completely like the example 1, exposure, etching, and washing were performed, and when the pattern formed with the electron microscope was investigated, it was checked that the pattern of 0.9-micrometer width of face with a sharp edge is obtained.

[0030] In example 5 example 3, except having replaced polysiloxane (XF 42-508 molecular weight: 2000, Toshiba silicon company make) 5.0g which has a carboxyl group for a polybutadiene-acrylonitrile copolymer in both ends with the solution melted to pyridine 50ml, it is the completely same approach and the block copolymer of a polyamide and a polysiloxane (content: about 20 % of the weight) with the t-butoxy cull BONIRUMETOKISHI radical of the high purpose of flexibility was obtained. The sensitization layer was formed for this resin completely like the example 1, exposure, etching, and washing were performed, and when the pattern formed with the electron microscope was investigated, it was checked that the pattern of 0.6-micrometer width of face with a sharp edge is obtained. Moreover, this resin showed the high adhesive property to the glass substrate.

[0031] 0.1g (C. I. Solvent Red 24 5-3088 SST EXTRA clay chemistry company make) of fat dye is dissolved in the photopolymer constituent produced in the example 6 example 3, After forming a red photopolymer layer on a glass substrate by the same approach and making ultraviolet rays (EYE GRANDAGE ESL-310 UV-irradiation equipment, the light source: a metal halide lamp,

quantity of light:120 W/cm² irradiate for 20 minutes through a mask, it develops negatives and dried [washed and] in the same etching water solution, and the pattern-like resin layer was formed. When the pattern formed with the electron microscope was investigated, it was checked that the pattern of the red of 1.5-micrometer width of face with a sharp edge is obtained.

[0032] 0.1g (C. I. Pigment Yellow 42 5- 5163 Anchor FY-766 **** pigment company make) of Synthetic Ochre is distributed instead of the fat dye used in the example 7 example 3. After forming a yellow photopolymer layer on a glass substrate by the same approach and making an electron ray (the CUREYRON-EBC-200-CB mold of the Nissin high voltage company is used, and it is the absorbed dose of acceleration voltage:150kV, beam current:10mA, and 5MRAD) irradiate through a mask, it develops negatives and dried [washed and] in the same etching water solution, and the resin layer of the shape of a yellow pattern was formed. When the pattern formed with the electron microscope was investigated, it was checked that even the pattern of 1.0-micrometer width of face with a sharp edge is formed.

[0033]

[Effect of the Invention] The photopolymer constituent of this invention is easy to manufacture, and since it is excellent in thermal resistance, membrane formation nature, photosensitivity, etc., it is useful in a field large as the photoresist for electronic parts, a color filter for liquid crystal, etc. And according to the pattern formation approach of this invention using this, since micro-machining can be given, it is useful to especially manufacture of a semiconductor device.

[Translation done.]